

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251423

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C08J 5/24  
B29B 11/16  
C08J 5/04  
C08K 7/02  
C08L 79/08  
// B29K 79:00  
B29K105:08

(21)Application number : 09-060609

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 14.03.1997

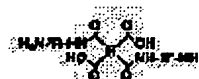
(72)Inventor : KANESHIRO NAGAYASU  
EGUCHI TOSHIRO  
ECHIGO YOSHIKI

(54) PREPREG FOR FABRICATION AND HEAT-RESISTANT SHEET OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a prepreg in which reinforcing fibers are uniformly distributed, a polyimide precursor is contained as a matrix, and the content of voids is small by impregnating reinforcing fibers with a diamine having a specified structural formula, carboxylic acid A and carboxylic acid (anhydride) B in a specified molar ratio.

**SOLUTION:** This prepreg comprises reinforcing fibers and a matrix. The matrix is a polyimide precursor obtained from a diamine represented by formula I (the signs are as defined in formula IV), carboxylic acid A represented by formula II and carboxylic acid (anhydride) B represented by formula III, the content of the matrix is 20-90wt.% and the molar ratio of the compound represented by formula II to the compound represented by formula III is 100/3 to 100/30. The solvent used to form the precursor solution is exemplified by 2-methoxyethanol. The concentration of the precursor solution is desirably 10wt.% or above, The reinforcing fibers used are e.g. glass fibers.



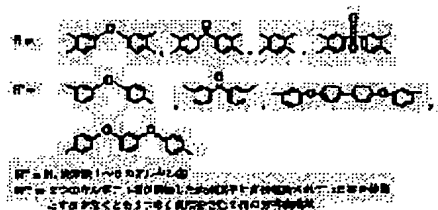
I



II



III



IV

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251423

(43) 公開日 平成10年 (1998) 9月22日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>  
C 0 8 J 5/24  
B 2 9 B 11/16  
C 0 8 J 5/04  
C 0 8 K 7/02  
C 0 8 L 79/08

識別記号  
C F G

C F G

F I

C 0 8 J 5/24 C F G

B 2 9 B 11/16

C 0 8 J 5/04 C F G

C 0 8 K 7/02

C 0 8 L 79/08

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-60609  
(22) 出願日 平成9年 (1997) 3月14日

(71) 出願人 000004503  
ユニチカ株式会社  
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地  
(72) 発明者 金城 永泰  
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内  
(72) 発明者 江口 寿史郎  
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内  
(72) 発明者 越後 良彰  
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株  
式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 成形用プリプレグ及びそれから得られる耐熱性シート

(57) 【要約】

【課題】 強化繊維が均一に分布しており、ポリイミド前駆体をマトリックスとして含有している成形用プリプレグを提供すること、この成形用プリプレグを加熱して得られ、加熱時にマトリックス樹脂が熱熔融して、流動性を示す耐熱性シートを提供する。

【解決手段】 強化繊維とマトリックスとからなり、マトリックスが、特定の成分及び成分組成よりなるポリイミド前駆体であり、マトリックスの含有量が20～90重量%である成形用プリプレグ。及びこの成形用プリプレグを加熱して得られる耐熱性シート。

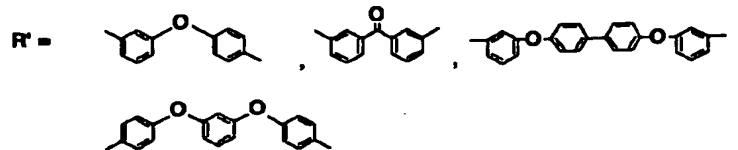
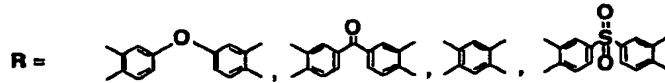
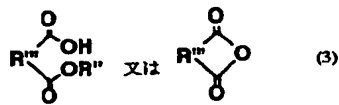
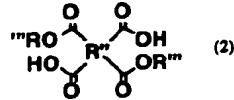
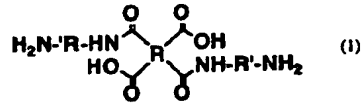
FP03-0436
-0000-0-TB
04. 2.10
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 強化繊維とマトリックスとからなり、マトリックスが、一般式(1)に示すジアミンと、一般式(2)に示すカルボン酸と、一般式(3)に示すカルボン酸又はその酸無水物とから得られるポリイミド前駆体であり、マトリックスの含有量が20～90重量%であ

り、一般式(2)に示すカルボン酸と、一般式(3)に示すカルボン酸又はその酸無水物とのモル比が100:3～100:30であることを特徴とする成形用プリプレグ。

【化1】



$\text{R}'' = \text{H}$ , 炭素数1～5のアルキル基

$\text{R}''' =$  2つのカルボニル基が隣接した炭素原子に直接連結されている事の特徴とする少なくとも1つの6員環を含む2価の芳香族残基

【請求項2】 請求項1記載のプリプレグを加熱して得られ、マトリックス樹脂が一般式(4)に示すポリイミ

ドであることを特徴とする耐熱性シート。

【化2】

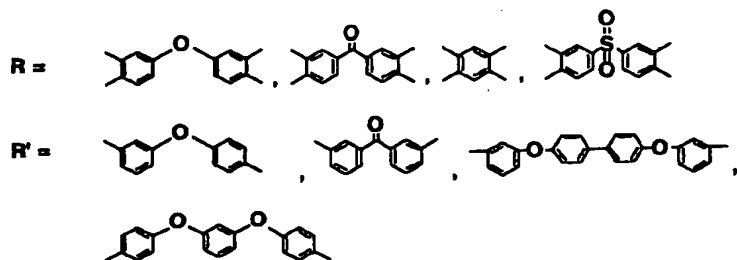
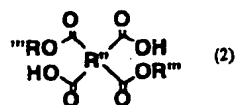
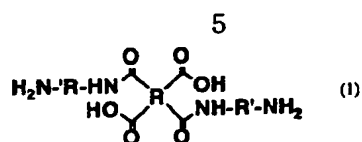


**R<sup>1</sup>** = 2つのカルボニル基が隣接した炭素原子に直接連結されている事を特徴とする少なくとも1つの6員環を含む2価の芳香族残基

【請求項3】 強化繊維とマトリックスとからなり、マトリックスが、一般式（1）に示すジアミンと、一般式（2）に示すカルボン酸及び一般式（5）に示すアミンとから得られるポリイミド前駆体であり、マトリックスの含有量が20～90重量%であり、一般式（1）に示

すジアミンと一般式(5)に示すアミンとのモル比が1  
20 00:3~100:50であることを特徴とする成形用  
プリプレグ。

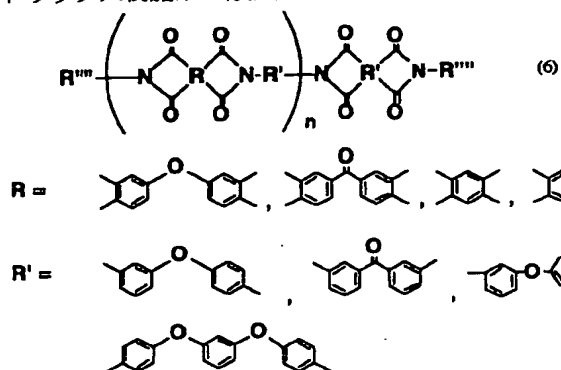
【化3】



$\text{R}'' = \text{H}$ , 炭素数1～5のアルキル基  
 $\text{R}''' =$  少なくとも1つの6員環を含む1価の芳香族残基

【請求項4】 請求項3記載のプリプレグを加熱して得られ、マトリックス樹脂が一般式(6)に示すポリイミ

ドであることを特徴とする耐熱性シート。  
 【化4】



$\text{R}''' =$  少なくとも1つの6員環を含む1価の芳香族残基

【発明の属する技術分野】本発明は、強化繊維とポリイミド前駆体であるマトリックスからなる成形用プリプレグ及びそれから得られる耐熱性シートに関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、その優れた耐熱性、機械的特性から、近年、特に電気、電子産業、自動車産業、宇宙、航空産業などにおいて注目を集めているエンジニアリングプラスチックの一つであり、高い需要が見込まれている。しかしながら、構造部材として用いる場合、その機械的特性は必ずしも十分ではなかった。機械的特性を改善する手段としては、各種補強繊維や充填剤の添加が試みられており、例えば、特開平1-158069号公報や特開平5-320505号公報には炭素短繊維を配合したポリイミド樹脂組成物が開示されている。

【0003】上記特開平1-158069号公報及び特開平5-320505号公報に開示されているようなポリイミド樹脂組成物では、ポリイミド樹脂と補強繊維の配合はもっぱら乾式で混合する方法が採られており、均一に混合することが難しく、繊維径や繊維長に限界があり、補強効果を十分に発揮できない配合にならざるを得なかった。

【0004】また、繊維強化複合材のマトリックス樹脂には主としてエポキシ樹脂が用いられている。これは接着性、力学的特性、及び成形性に優れているからであるが、大きな吸水性、低い分解温度などの問題点をも有している。そこで近年、マトリックス樹脂としてのポリイミドが注目され始めているが、一般に耐熱性の高いポリイミドは成形性が悪いので、成形性の改善に力が注がれている。マトリックスに熱可塑性樹脂を用いる場合、高

強度の複合材を得るには気孔が少なく、高マトリックス含量のプリプレグが必要であり、かつマトリックス樹脂の熔融流動性を制御する必要がある。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような状況に鑑み、本発明の課題は、強化繊維が均一に分布しており、ポリイミド前駆体をマトリックスとして含有し、残存する気孔の少ない成形用プリプレグの提供、この成形用プリプレグを加熱して得られ、加熱してマトリックス樹脂を熱溶解させた際、制御された流動性を示す耐熱性シートの提供にある。

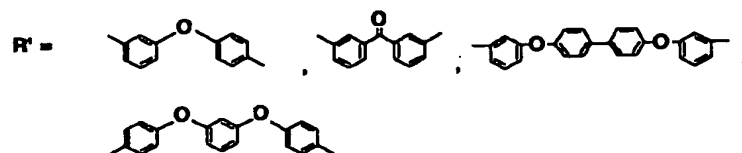
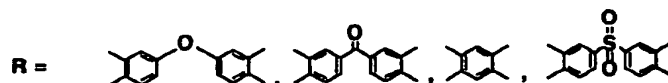
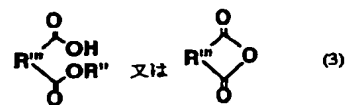
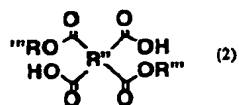
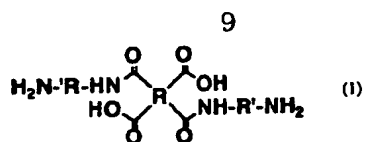
#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討の結果、後述する特定のジアミン、特定のカルボン酸から得られるポリイミド前駆体を特定の溶媒に溶解した溶液を強化繊維に含浸させて得られるプリプレグ及びこのプリプレグから得られる耐熱性シートは上記課題を解決するものであることを見出し、本発明に到達した。

20 【0007】すなわち、本発明の要旨は、第1に、強化繊維とマトリックスとからなり、マトリックスが、一般式(1)に示すジアミンと、一般式(2)に示すカルボン酸と、一般式(3)に示すカルボン酸又はその酸無水物とから得られるポリイミド前駆体であり、マトリックスの含有量が20~90重量%であり、一般式(2)に示すカルボン酸と一般式(3)に示すカルボン酸又はその酸無水物とのモル比が100:3~100:30であることを特徴とする成形用プリプレグである。

#### 【0008】

30 【化5】



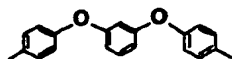
$\text{R}'' = \text{H}$ , 炭素数1~5のアルキル基

$\text{R}''' =$  2つのカルボニル基が隣接した炭素原子に直接連結されている事を特徴とする少なくとも1つの6員環を含む2価の芳香族残基

【0009】第2に、前記プリプレグを加熱して得られ、マトリックス樹脂が一般式(4)に示すポリイミドであることを特徴とする耐熱性シートである。

【0010】  
【化6】



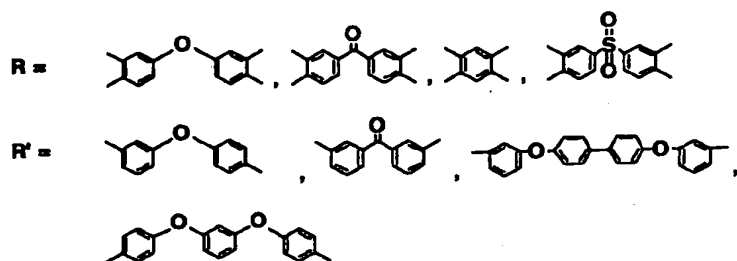
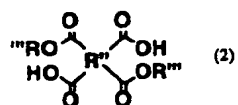
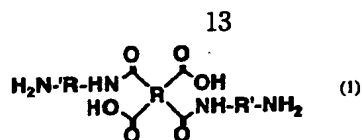


【0011】第3に、強化繊維とマトリックスとからなり、マトリックスが、一般式(1)に示すジアミンと、一般式(2)に示すカルボン酸及び一般式(5)に示すアミンとから得られるポリイミド前駆体であり、マトリックスの含有量が20～90重量%であり、一般式

(1) に示すジアミンと、一般式 (5) に示すアミンと  
20 のモル比が 100 : 3 ~ 100 : 50 であることを特徴  
とする成形用プリプレグである。

**【0 0 1 2】**

【化7】



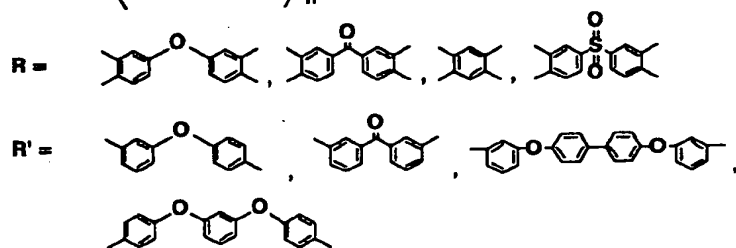
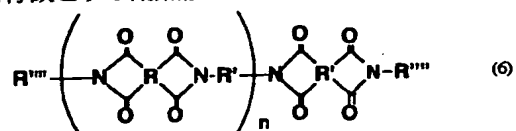
$\text{R}'' = \text{H}$ , 炭素数1~5のアルキル基

$\text{R}''' =$  少なくとも1つの6員環を含む1価の芳香族残基

【0013】第4に、前記プリプレグを加熱して得られ、マトリックス樹脂が一般式(6)に示すポリイミドであることを特徴とする耐熱性シートである。

【0014】

30 【化8】



$\text{R}''' =$  少なくとも1つの6員環を含む1価の芳香族残基

## 【0015】

【発明の実施の形態】本発明においてポリイミド前駆体は、一般式(1)に示すジアミンと、一般式(2)に示すカルボン酸と、一般式(3)に示すカルボン酸又はその酸無水物とから得られるモノマーの塩であり、加熱するとポリマー化及びイミド化して一般式(4)に示す熱可塑性ポリイミドを形成するものである。このポリイミド前駆体において、一般式(2)に示すカルボン酸と、一般式(3)に示すカルボン酸又はその酸無水物とのモル比が100:3~100:30、好ましくは100:5~100:11のものが用いられる。一般式(2)に示すカルボン酸100に対する一般式(3)に示すカルボン酸又は酸無水物のモル比が3未満では熱可塑性ポリイミドの熔融流動性が顕著には向上せず、30を越えると熱可塑性ポリイミドの分子量が小さすぎて、強度の低い耐熱性シートしか得られない。

【0016】また、ポリイミド前駆体は一般式(1)に示すジアミン、一般式(2)に示すカルボン酸及び一般式(5)に示すアミンとから得られるモノマーの塩であり、加熱するとポリマー化及びイミド化して一般式

(6)に示す熱可塑性ポリイミドを形成するものである。このポリイミド前駆体において、一般式(1)に示すジアミンと、一般式(5)に示すアミンとのモル比が100:3~100:50であり、好ましくは100:5~100:20のものが用いられる。一般式(1)に示すジアミン100に対する一般式(5)に示すアミンのモル比が3未満では熱可塑性ポリイミドの熔融流動性が顕著には向上せず、50を越えると、強度の低い耐熱性シートしか得られない。

【0017】本発明のプリプレグは強化繊維に前記ポリイミド前駆体を溶媒に溶解させた溶液を含浸させた後、乾燥させて得られ、本発明のプリプレグにおいて、マトリックスの含有量は20~90重量%、好ましくは30~50重量%である。マトリックスの含有量が20重量%未満では気孔の少ない複合材を得ることが困難であり、90重量%を越えるとマトリックスが剥がれ落ちやすくなり、取扱いにくくなる。本発明においては、後述するポリイミド前駆体溶液を用いることにより、マトリックスの含有量を20~90重量%と広範囲にすることができるとも本発明の特長である。

【0018】ポリイミド前駆体溶液の溶媒は、上記ポリイミド前駆体を溶解するものであればいかなるものも用いることができるが、例えば、同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する化合物、あるいは水溶性エーテル化合物と水溶性アルコール性化合物の混合物を用いることができる。

【0019】同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する化合物としては、例えば、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタ

ノール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。これらの中で2-メトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましい。

【0020】水溶性エーテル化合物と水溶性アルコール性化合物の混合物において、水溶性エーテル系化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。また、水溶性アルコール系化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール等が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0021】水溶性エーテル系化合物と水溶性アルコール系化合物混合溶媒における溶媒の混合比率としては、水溶性エーテル系化合物と水溶性アルコール系化合物の混合比(重量比)が90:10~10:90が好ましく、特に70:30~30:70が好ましい。水溶性エーテル系化合物としてテトラヒドロフラン、水溶性アルコール系化合物としてメタノールを用いることが好ましい。水溶性エーテル系化合物と水溶性アルコール系化合物の混合比が90:10~10:90の範囲内にない場合には不溶成分が存在することがある。

【0022】本発明で使用するポリイミド前駆体溶液のポリイミド前駆体の濃度は、10重量%以上が好ましく、30重量%以上がさらに好ましい。10重量%未満の場合にはプリプレグのマトリックス成分の含有量が20重量%未満となることがある。

【0023】強化繊維としてはガラス繊維、炭素繊維、有機系繊維、セラミック系繊維等が挙げられ、これらの織布、不織布などいかなる形態のものも用いることがで

きる。また、フィブリドを用いてこれらの繊維を短繊維の状態で混合抄紙した合成紙を用いてもよい。合成紙を用いる場合、いかなるものも用いることができるが、特開平6-57529号公報などに開示されているポリイミド複合紙を用いることが好ましい。

【0024】強化繊維にマトリックスを含浸するには、通常の方法を用いることができ、例えば市販又は自作の連続含浸装置を用いる方法、ポリイミド前駆体に強化繊維を浸漬する方法、離型紙、ガラス板、ステンレス板等の板上に強化繊維をひろげ、ポリイミド前駆体溶液を塗工する方法等が挙げられる。

【0025】上記のようにして得られた成形用プリプレグを200℃以上の温度で1時間以上加熱するとマトリックス成分のポリイミド前駆体がポリマー化及びイミド化して耐熱性シートとなる。この耐熱性シートはそのまま使用することができる。また、この耐熱性シートのマトリックスであるポリイミドは300℃以上の温度に加熱すると熔融し流動性を示すので、この耐熱性シートをそのままあるいは何枚か積層し、加熱プレスすると緻密化して、より高強度の耐熱性シートが得られる。また、この耐熱性シートは所望の形状に成形することもできる。本発明において耐熱性シートとは、成形用プリプレグを加熱したままのシート、さらに加熱加圧工程を経たもの、さらに所望の形状に成形したものを指す。

#### 【0026】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。なお、各測定値は次のようにして測定した。

(1) 粘度：トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計により20℃で測定した。

(2) 曲げ強度：JIS K7074に準拠して測定した。

(3) 曲げ弾性率：JIS K7074に準拠して測定した。

(4) 層間剪断強度：JIS K7078に準拠して測定した。

(5) 空洞率：JIS K7075に準拠して測定した。

#### 【0027】参考例1

ポリイミド前駆体溶液の調製

3, 4'-オキシジアニリン45.47gを、ジエチレングリコールモノメチルエーテル120gに溶解し、8℃に保った。これに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物35.22g(0.5当量)を30分間にわたり徐々に加えた。12時間攪拌した後、4, 4'-オキシジフタル酸39.31g(0.5当量)を加え、さらに5時間攪拌を続けたところ、均一な茶色透明な溶液が得られた(固形分濃度50重量%)。この溶液の粘度は、470ポイズであった。

#### 【0028】比較例1

炭素繊維織布(東邦レーヨン社製;W-3101)に、参考例1で得られたポリイミド前駆体溶液を含浸させ、100℃で30分乾燥させて、本発明の成形用プリプレグを得た。このプリプレグを80℃で5時間、300℃で5時間加熱してイミド化したところ、マトリックス樹脂含量が37重量%の耐熱性シートが得られた。この耐熱性シートを8枚積層した後、350℃、100kg/cm<sup>2</sup>で2時間プレスしたところ、マトリックス樹脂の流出はなく、マトリックス樹脂含量36.6%、空洞率2%の炭素繊維強化プラスチック(CFRP)が得られた。このCFRPの機械的特性は、曲げ強度84kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率4.8t/mm<sup>2</sup>、層間剪断強度7.5kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0029】参考例2

ポリイミド前駆体溶液の調製

3, 4'-オキシジアニリン45.47gを、ジエチレングリコールモノメチルエーテル120gに溶解し8℃に保った。これに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物35.22g(0.5当量)を30分間にわたり徐々に加えた。12時間攪拌した後、4, 4'-オキシジフタル酸39.31g(0.5当量)及びフタル酸を1.89g(0.05当量)を加え、さらに5時間攪拌を続けたところ、均一な茶色透明な溶液が得られた(固形分濃度50重量%)。この溶液の粘度は480ポイズであった。

#### 【0030】実施例1

炭素繊維織布(東邦レーヨン社製;W-3101)に、参考例2で得られたポリイミド前駆体溶液を含浸させ、100℃で30分間乾燥させて、成形用プリプレグを得た。このプリプレグを80℃で5時間、300℃で5時間加熱してイミド化したところ、マトリックス樹脂含量が36重量%の耐熱性シートが得られた。この耐熱性シートを9枚積層した後、350℃、100kg/cm<sup>2</sup>で2時間プレスしたところ、マトリックス樹脂が少量流出し、マトリックス樹脂含量32.4%、空洞率2%の炭素繊維強化プラスチック(CFRP)が得られた。このCFRPの機械的特性は、曲げ強度116kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率5.2t/mm<sup>2</sup>、層間剪断強度7.7kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0031】参考例3

ポリイミド前駆体溶液の調製

3, 4'-オキシジアニリン45.47gを、ジエチレングリコールモノメチルエーテル120gに溶解し8℃に保った。これに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物35.22g(0.5当量)を30分にわたり徐々に加えた。12時間攪拌した後、4, 4'-オキシジフタル酸39.31g(0.5当量)及びフタル酸を3.78g(0.1当量)を加え、さらに5時間攪拌を続けたところ、均一な茶色透明な溶液が得られた(固形分濃度50重量%)。この溶液の粘度は、450ポイズであつ

た。

#### 【0032】実施例2

炭素繊維織布（東邦レーヨン社製；W-3101）に、参考例3で得られたポリイミド前駆体溶液を含浸させ、100℃で30分間乾燥させて、成形用プリプレグを得た。このプリプレグを80℃で5時間、300℃で5時間加熱してイミド化したところ、マトリックス樹脂含量が39重量%の耐熱性シートが得られた。この耐熱性シートを9枚積層した後、350℃、100kg/cm<sup>2</sup>で2時間プレスしたところ、マトリックス樹脂が多量に流出し、マトリックス樹脂含量26.6%、空洞率1%の炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が得られた。このCFRPの機械的特性は、曲げ強度99kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率6.1t/mm<sup>2</sup>、層間剪断強度7.6kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0033】参考例4

ポリイミド前駆体溶液の調製

3, 4'-オキシジアニリン56.90gを、ジエチレングリコールモノメチルエーテル150gに溶解し8℃に保った。これに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物44.07g（0.5当量）を30分にわたり徐々に加えた。12時間攪拌した後、4, 4'-オキシジフタル酸45.25g（0.46当量）及びフタル酸を3.78g（0.08当量）を加え、さらに5時間攪拌を続けたところ、均一な茶色透明な溶液が得られた（固形分濃度50重量%）。この溶液の粘度は、400ポイズであった。

#### 【0034】実施例3

炭素繊維織布（東邦レーヨン社製；W-3101）に、参考例4で得られたポリイミド前駆体溶液を含浸させ、100℃で30分乾燥させて、成形用プリプレグを得た。このプリプレグを80℃で5時間、300℃で5時間加熱してイミド化したところ、マトリックス樹脂含量が40重量%の耐熱性シートが得られた。この耐熱性シートを11枚積層した後、350℃、100kg/cm<sup>2</sup>で2時間プレスしたところ、マトリックス樹脂が少量流出し、マトリックス樹脂含量36.6%、空洞率2%の炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が得られた。このCFRPの機械的特性は、曲げ強度85kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率6.0t/mm<sup>2</sup>、層間剪断強度7.8kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0035】参考例5

ポリイミド前駆体溶液の調製

3, 4'-オキシジアニリン94.85gを、ジエチレングリコールモノメチルエーテル250gに溶解し8℃に保った。これに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物73.48g（0.5当量）を30分間にわたり徐々に加えた。12時間攪拌した後、4, 4'-オキシジフタル酸73.80g（0.45当量）及びフタル酸を7.87g（0.1当量）を加え、さらに5時間攪拌を続け

たところ、均一な茶色透明な溶液が得られた（固形分濃度50重量%）。この溶液の粘度は、390ポイズであった。

#### 【0036】実施例4

炭素繊維織布（東邦レーヨン社製；W-3101）に、参考例5で得られたポリイミド前駆体溶液を含浸させ、100℃で30分乾燥させて、成形用プリプレグを得た。このプリプレグを80℃で5時間、300℃で5時間加熱してイミド化したところ、マトリックス樹脂含量が40重量%の耐熱性シートが得られた。この耐熱性シートを11枚積層した後、350℃、100kg/cm<sup>2</sup>で2時間プレスしたところ、マトリックス樹脂が多量に流出し、マトリックス樹脂含量31.6%、空洞率2%の炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が得られた。このCFRPの機械的特性は、曲げ強度102kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率6.5t/mm<sup>2</sup>、層間剪断強度8.3kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0037】参考例6

ポリイミド前駆体溶液の調製

3, 4'-オキシジアニリン94.85gを、ジエチレングリコールモノメチルエーテル250gに溶解し、8℃に保った。これに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物73.48g（0.5当量）を30分間にわたり徐々に加えた。12時間攪拌した後、無水フタル酸7.02g（0.1当量）を加え、5時間攪拌を続けた。ここに4, 4'-オキシジフタル酸73.80g（0.45当量）を加え、5時間攪拌を続けたところ、均一な茶色透明な溶液が得られた（固形分濃度重量%）。この溶液の粘度は、400ポイズであった。

#### 【0038】実施例5

炭素繊維織布（東邦レーヨン社製；W-3101）に、参考例6で得られたポリイミド前駆体溶液を含浸させ、100℃で30分乾燥させて、成形用プリプレグを得た。このプリプレグを80℃で5時間、300℃で5時間加熱してイミド化したところ、マトリックス樹脂含量が42重量%の耐熱性シートが得られた。この耐熱性シートを11枚積層した後、350℃、100kg/cm<sup>2</sup>で2時間プレスしたところ、マトリックス樹脂が流出し、マトリックス樹脂含量32.0%、空洞率1.8%の炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が得られた。このCFRPの機械的特性は、曲げ強度98kg/mm<sup>2</sup>、曲げ弾性率6.0t/mm<sup>2</sup>、層間剪断強度8.2kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0039】参考例7

ポリイミド前駆体溶液の調製

3, 4'-オキシジアニリン89.23g及び2-アミノナフタリン6.72gを、ジエチレングリコールモノメチルエーテル250gに溶解し、8℃に保った。これに4, 4'-オキシジフタル酸二無水物72.79g（0.5当量）を30分間にわたり徐々に加えた。12

時間攪拌した後、4, 4'-オキシジフタル酸81.2 g (0.5当量)を加え、さらに5時間攪拌を続けたところ、均一な茶色透明な溶液が得られた(固形分濃度50重量%)。この溶液の粘度は、350ポイズであった。

#### 【0040】実施例6

炭素繊維織布(東邦レーヨン社製; W-3101)に、参考例7で得られたポリイミド前駆体溶液を含浸させ、100℃で30分間乾燥させて、成形用プリプレグを得た。このプリプレグを80℃で5時間、300℃で5時間加熱してイミド化したところ、マトリックス樹脂含量が42重量%の耐熱性シートが得られた。この耐熱性シートを11枚積層した後、350℃、100 kg/cm

で2時間プレスしたところ、マトリックス樹脂が流出し、マトリックス樹脂含量31.0%、空洞率1%の炭素繊維強化プラスチック(CFRP)が得られた。このCFRPの機械的特性は、曲げ強度110 kg/m<sup>2</sup>、曲げ弾性率7.0 t/mm<sup>2</sup>、層間剪断強度8.1 kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 【0041】

【発明の効果】以上のように、本発明の成形用プリプレグは、強化繊維が均一に分布しており、ポリイミド前駆体マトリックスとして含有しており、この成形用プリプレグを加熱して得られる耐熱性シートは、加熱時にマトリックス樹脂が熱溶解して、流動性を示し、加熱加工工程を経ることにより機械的強度の高いものとなる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
// B29K 79:00  
105:08

識別記号

F I